

Maak vragen 4 & 5 op een apart blad.**Vraag 1:**

Dit is een input voor ORCA:

```
! B3LYP TZVP opt numfreq
%elprop polar 1
end
* int -2 1
16      0   0   0   0.000      0.0      0.0
 8      1   0   0   1.544      0.0      0.0
 8      1   2   0   1.544    109.5      0.0
 8      1   2   3   1.544    109.5    120.0
 8      1   2   3   1.544    109.5    240.0
*
```

- Geef een zo exact mogelijke omschrijving van de betekenis van alle woorden in de regel “! B3LYP SVP opt numfreq”
- Geef een korte omschrijving van de betekenis van de regel “* int -2 1”.
- Geef een korte omschrijving van de betekenis van de regels “%elprop polar 1”.
- Welk systeem wordt berekend? Wat is de vorm/symmetrie?
- Beschrijf in je eigen woorden met welke stappen ORCA de bovenstaande berekening uitvoert. Neem hierin de self-consistent field (SCF) procedure op, en bedenk dat hierin eerst de 1-electron orbitalen $\psi(x_1)$ worden berekend, vervolgens de elektronen dichtheid $\rho(r_1)$, en uiteindelijk de B3LYP energy.

Vraag 2:

Met DFT kun je verschillende spectra uitrekenen. Leg kort uit wat je berekent voor respectievelijk:

- Infrarood spectra
- Optische absorptie spectra
- Röntgen absorptie spectra
- Raman spectra

Geef zowel het soort van excitatie en hoe je dat met DFT berekent.

Vraag 3:

Beschouw een oneindige keten van koolstofatomen liggend op een rij op de x-as.

De atomen liggen zo dicht bij elkaar dat de overlapintegraal S tussen de $2p_x$ orbitalen op naaste burens vrij groot is. De overlapintegraal tussen de $2p_y$ orbitalen is verwaarloosbaar.

- Teken de bandenstructuur als je de interacties bekijkt tussen de $2p_x$ orbitalen op ieder koolstofatoom. Verklaar de tekening.
- Teken de bandenstructuur als je de interacties bekijkt tussen de $2p_y$ orbitalen op ieder koolstofatoom. Verklaar de tekening.
- Wat is het LS termsymbool van de grondtoestand van een stikstof atoom met een $1s^2 2s^2 2p^3$ configuratie.

Maak vragen 4 & 5 op een apart blad.**Vraag 4:**

In eq. (1) staat de elektron-elektron interactie energie E_{ee} weergegeven. De afkorting RHF staat hierbij voor restricted Hartree-Fock, en geeft aan dat de golffunctie Ψ_{RHF} een Slater determinant is (de elektronen interacteren niet, maar de golffunctie is wel anti-symmetrisch).

$$E_{ee}^{RHF} = \left\langle \Psi_{RHF}(x_1, x_2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \Psi_{RHF}(x_1, x_2) \right\rangle \quad (1)$$

- a) Leid de uitdrukking voor deze energie term af voor een 2-elektron systeem met onderstaande 2-elektron Slater determinant:

$$\Psi_{RHF}(x_1, x_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} (f_a(r_1)a(s_1)f_b(r_2)b(s_2) - f_a(r_2)a(s_2)f_b(r_1)b(s_1)) \quad (2)$$

Hierbij is ϕ_a het ruimtelijke deel van een 1-elektron golffunctie (moleculair orbitaal), en α en β zijn het spin-gedeelte (de spin-golffuncties). De spin-golffunctie α heeft alleen een waarde ongelijk aan 0 als de spin-coördinaat s gelijk is aan $1/2$. De spin-golffunctie β heeft alleen een waarde ongelijk aan 0 als de spin-coördinaat s gelijk is aan $-1/2$. Alle functies zijn genormaliseerd.

- b) Voor een N -elektron systeem schrijft men de RHF elektron-elektron interactie energie als volgt (eq. (3)):

$$E_{ee}^{RHF} = 2 \sum_{a,b=1}^{N/2} \int \int \phi_a^*(r_1) \phi_b^*(r_2) \frac{1}{r_{12}} \phi_a(r_1) \phi_b(r_2) dr_1 dr_2 - \sum_{a,b=1}^N \int \int \phi_a^*(r_1) \phi_b^*(r_2) \frac{1}{r_{12}} \phi_a(r_2) \phi_b(r_1) dr_1 dr_2 \quad (3)$$

Als je dit zou afleiden van de N -elektron Slater determinant dan zou je deze afleiding starten met een som over een heleboel termen (produkten van alle termen in de Slater determinant). Met hoeveel termen zou je beginnen? En hoe kan het dat in eq. (3) slechts $N/2$ termen zijn te vinden?

- c) Wat is elektron correlatie?
d) Waarom beschrijft Hartree-Fock (het grootste gedeelte van) deze elektron correlatie niet?

Vraag 5:

- a) Bespreek stuk voor stuk de termen van de onderstaande Kohn-Sham energie.

$$E_0[r(r_1)] = T_S + E_{xc}[r(r_1)] + \frac{1}{2} \int \int \frac{r(r_1)r(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 + \int \phi^*(r_1) V_{ne} dr_1 \quad (4)$$

- b) Voor welke termen kennen we de exacte uitdrukking, en welke termen moeten benaderd worden?
c) Geef de drie energy termen die bijdragen aan E_{xc} .